

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
 - TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
 - FADED TEXT
 - ILLEGIBLE TEXT
 - SKEWED/SLANTED IMAGES
 - COLORED PHOTOS
 - BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
 - GRAY SCALE DOCUMENTS
-

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) PROCESS FOR AFFORDING HYDROPHILIC PROPERTY TO HYDROPHOBIC POROUS FILM

- (11) ~~62-19207 (A)~~ (43) 28.1.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-159744 (22) 19.7.1985
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) HAJIME ITO(2)
 (51) Int. Cl. B01D13/04, C08J9/36//C08J7/00, C08J7/04

*use this
copy for
translation*

PURPOSE: To afford hydrophilic property to hydrophobic porous film without accompanying decrease of water permeability with the lapse of time by treating hydrophobic porous film with corona discharge at $\leq 80^{\circ}\text{C}$, and treating further for ≥ 1 min with soln. of polyol.

CONSTITUTION: Hydrophobic porous film which is impermeable as it is for liquid having high surface tension such as aq. soln. unless high pressure is applied, is used. The film is treated with corona discharge of $1\sim 20\text{W}/\text{m}^2\text{min}$ output for $0.1\sim 1,000\text{sec}$ at $\leq 80^{\circ}\text{C}$. Thus, hydrophilic groups such as OH, CO, COOH, etc. on the surface of fine pores. Within 3hr after this treatment, the film is treated with polyol having $90\sim 10,000$ mol.wt. such as polyethylene glycol. Suitable concn. of the polyol is $10\sim 80\%$, which is dissolved in a solvent having low viscosity and low surface tension such as alcohol or acetone.

*no
initiation?*

(54) PROCESS FOR AFFORDING HYDROPHILIC PROPERTY TO HYDROPHOBIC POROUS FILM

- (11) 62-19208 (A) (43) 28.1.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-159745 (22) 19.7.1985
 (71) MITSUBISHI RAYON CO LTD (72) HAJIME ITO(2)
 (51) Int. Cl. B01D13/04, C08J9/36

PURPOSE: To afford hydrophilic property to hydrophobic porous film without accompanying decrease of water permeability with the lapse of time by placing hydrophobic porous film in ozone atmosphere at $\leq 80^{\circ}\text{C}$, then treating with polyol soln.

CONSTITUTION: Hydrophobic porous film which is as it is impermeable for liquid having high surface tension such as aq. soln. unless high pressure is applied, is used. The film is exposed at $\leq 80^{\circ}\text{C}$ for $1\text{sec}\sim 2\text{hr}$ in atmosphere having $0.001\sim 3\text{vol}\%$ ozone concn. Thus, hydrophilic groups such as OH, CO, COOH, are formed on the surface of fine pores. Within 3hr after the ozone treatment, the film is treated further with soln. of polyol having $90\sim 10,000$ mol.wt. such as glycerin, polyethylene glycol, etc. The polyol is used as $10\sim 80\%$ concn. soln. by dissolving the polyol in a solvent having low viscosity and surface tension such as alcohol, acetone, etc.

(54) PREPARATION OF POLYSULFONE BASE FILM

- (11) ~~62-19209 (A)~~ (43) 28.1.1987 (19) JP
 (21) Appl. No. 60-159653 (22) 19.7.1985
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) TAKASHI NOMI(2)
 (51) Int. Cl. B01D13/04, A61M1/18, B01D53/22, C08J5/18, D01D5/24, D01F6/76

PURPOSE: To obtain gas separation film having high separation performance by forming soln. of polysulfone type polymer in imidazolidinone to film having uniform particles having ca. 100\AA particle size packed extremely closely in a skin layer.

CONSTITUTION: Aromatic polysulfone having high heat resistance, solvent resistance, gas permeability, and permselectivity, is used as the material. Pref. mol.wt. is $5,000\sim 100,000$. Suitable solvent for dissolving the polymer is imidazolidinone. Other polar org. solvent miscible with water may be used as mixed solvent. The concn. of the polymer in the soln. is adjusted to $17\sim 50\text{wt}\%$, and the viscosity of the soln. is adjusted to $10\sim 10^6\text{cPs}$. The temp. of the feed liquid is adjusted to $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ and the temp. of the coagulated liquid is to $-50\sim 100^{\circ}\text{C}$. Preferred spinning rate is $1\sim 50\text{m/min}$ and preferred traveling distance in the air is $0.1\sim 50\text{cm}$.

PROCESS FOR AFFORDING HYDROPHILIC PROPERTY TO HYDROPHOBIC POROUS FILM

Patent Number: JP62019207
Publication date: 1987-01-28
Inventor(s): ITO HAJIME; others: 02
Applicant(s):: MITSUBISHI RAYON CO LTD
Requested Patent: ☐ JP62019207
Application JP19850159744 19850719
Priority Number(s):
IPC Classification: B01D13/04 ; C08J9/36
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To afford hydrophilic property to hydrophobic porous film without accompanying decrease of water permeability with the lapse of time by treating hydrophobic porous film with corona discharge at ≤ 80 deg.C, and treating further for ≥ 1 min with soln. of polyol.

CONSTITUTION: Hydrophobic porous film which is impermeable as it is for liquid having high surface tension such as aq. soln. unless high pressure is applied, is used. The film is treated with corona discharge of $1-20\text{W/m}^2$ min output for 0.1-1,000sec at ≤ 80 deg.C. Thus, hydrophilic groups such as OH, CO, COOH, etc. on the surface of fine pores. Within 3hr after this treatment, the film is treated with polyol having 90-10,000 mol.wt. such as polyethylene glycol. Suitable concn. of the polyol is 10-80%, which is dissolved in a solvent having low viscosity and low surface tension such as alcohol or acetone.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

initiator or catalyst?

order translation?

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-19207

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月28日

B 01 D 13/04
C 08 J 9/36
// C 08 J 7/00
7/04

CES

C-8314-4D
8517-4F
7446-4F
7446-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 疎水性多孔質膜の親水化方法

⑯ 特 願 昭60-159744

⑰ 出 願 昭60(1985)7月19日

⑱ 発 明 者 伊 藤 元 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者 長 谷 川 章 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑱ 発 明 者 吉 原 敏 雄 大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社内
⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号
⑳ 代 理 人 弁理士 吉沢 敏夫

明 細 書

1. 発明の名称

疎水性多孔質膜の親水化方法

2. 特許請求の範囲

1. 疎水性多孔質膜を温度80℃以下の条件の下で出力1乃至20W/cm²でコロナ放電処理した後、該処理後3時間以内に分子量90乃至10000のポリオールの10乃至80%溶液で1分以上処理することを特徴とする疎水性多孔質膜の親水化方法。

2. 疎水性多孔質膜が多孔質中空糸膜であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の疎水性多孔質膜の親水化方法。

3. 疎水性多孔質膜がポリオレフィンまたはその共重合体からなるものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の疎水性多孔質膜の親水化方法。

4. ポリオレフィンまたはその共重合体がポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリ3-メチルブテン-1、ポリ

テトラフルオロエチレン、弗化ビニリデンまたはこれらの共重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の疎水性多孔質膜の親水化方法。

5. ポリオールがグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールまたはこれらの2以上の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の疎水性多孔質膜の親水化方法。

6. ポリオールの溶液がメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフランまたはこれらの2以上の混合物からなる溶液に溶かした溶液であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の疎水性多孔質膜の親水化方法。

7. ポリオールの溶液がポリエチレングリコールのエタノール溶液であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の疎水性多孔質膜の親水化方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の詳細な説明〕

本発明は疎水性多孔質膜を親水化する方法に関する。さらに詳しくは多孔質膜の水透過性能が経時的に低下しない多孔質膜の親水化方法に関する。

〔従来の技術〕

分離膜は精密濾過、膜外濾過、逆浸透、透析等に利用されているが、特に中空糸膜は単位体積中により広い膜面積を設けることができるために、分離膜の形態の中でも主流をなすようになった。

膜材料としては種々の高分子化合物が用いられている。

その中でもセルロースアセテート等のセルロース誘導体を始めとする親水性の膜が何等親水化処理をせずともそのまま比較的親水に濡れ易いため水や水溶液の濾過に広く使用されている。しかし、これらはアルカリや酸により容易に加水分解を受ける等耐薬品性に劣ること、ケトン類、エステル類等の極めて一般的な溶剤に溶解する等から用途が限定されるという欠点を有している。また、親

水なことがないように親水性有機溶剤を水で置換した後には該多孔質膜を水中に浸漬した状態で保管しなければならない。保管、輸送等に不便であること、保存時の水質の変化の心配があること等の問題がある。そこで水中に保存しなくても水透過性を維持できる疎水性多孔質膜の出現が望まれている。

このような要望に答えるものとしてポリオレフィン多孔質膜にポリエチレングリコール（以下PEGという）のエタノール溶液を用いて多孔質膜の微細孔表面にPEGを付着せしめる方法が実用化されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、このような方法で疎水性多孔質膜を処理して乾燥状態で保存した場合、基質の疎水性のゆえにPEGがマイグレーションをおこし、当初は微細孔表面に均一にひろがっていたPEGがPEG同士の親和力により集合して微細孔表面の一部に偏在化してしまい、微細孔表面が親水性の部分と疎水性の部分が生じてその結果水の透過性は1週間から3ヵ月にかけて次第に水透過性が低下してき

水性の膜は微生物等による攻撃に弱く、滅菌状態で保存しなければ傷み易いという欠点をも有している。

これに対してポリオレフィン多孔質膜等を始めとする疎水性膜は耐薬品性に優れること、一般に使用される溶剤に溶けないこと、高い強度を有すること、生物学的耐久性に等の特徴を有しており着目されてきている。

しかし疎水性多孔質膜はその臨界面張力が低いために、そのままでは表面張力の高い液体、特に水を透過せしめることができないという欠点がある。

このため疎水性多孔質膜を使用して水または水溶液を濾過しようとする場合はあらかじめアルコール等の水溶性有機溶剤で多孔質膜の微細孔を湿潤処理した後、該溶剤を水で置換する方法がとられている。しかしこの方法では多孔質膜から水が排除されるとまた疎水性に戻り、再び水や水溶液を濾過するためには再度親水性有機溶剤による処理、水置換を行わねばならない。あるいは乾燥す

て、最終的には初期の透過性の50%程度まで低下してしまうという問題点が見出された。このような現状から、本発明者等は水透過性の経時低下のない疎水性多孔質膜の親水化方法について鋭意検討した結果本発明に到達した。

〔問題点を解決するための手段〕

即ち、本発明の要旨は疎水性多孔質膜を温度80℃以下で条件の下で出力1乃至20W/cm²でコロナ放電処理した後、該処理後3時間以内に分子量90乃至10000のポリオールの10乃至80%溶液で1分以上処理することと特徴とする疎水性多孔質膜の親水化方法にある。

本発明において疎水性多孔質膜とはそのままでは高い圧力をかけないと水溶液等の表面張力の高い液体を透過できない多孔質膜をいい、この例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリ3-メチルブテン-1等のポリオレフィンまたはテトラフルオロエチレン、弗化ビニリデン等の弗素化ポリオレフィンまたはこれらの共重合体等からなる多孔質膜を挙げ

ることができる。

疎水性多孔質膜をコロナ放電処理すると多孔質膜の微細孔表面に水酸基、カルボニル基、カルボキシル基等の親水性基が形成される。疎水性多孔質膜の微細孔表面にこれらの親水性基が導入されるとそれだけで当初は水が微細孔を通過できるようになるが、これだけでは効果が急速に低下し、わずか数時間の内に再び水を透過しなくなる。これは生成した親水性基が当初は微細孔表面に露出しているが、次第に炭素-炭素結合を軸として回転し、基質内部を向いた配置をとるいわゆるもぐりこみ現象のため微細孔表面の親水性を維持できなくなるのである。

しかるに、本発明のように多孔質膜の表面をコロナ放電処理した後、PEGで被覆するとPEGの強い親水性のために微細孔表面の親水性基がもぐりこみ現象をおこすこともなく、PEGの偏在化もなくなるため長期にわたって親水性を維持でき、保存時の水透過性の低下もなくなるのである。

コロナ放電処理としては一般的なコロナ放電処

理法はいずれも採用可能であり、例えば放電状態の電極間を疎水性多孔質膜を通過させる方法を挙げることができる。

このコロナ放電処理における出力は高いほうが効果が大きい。高過ぎる場合は多孔質膜の劣化をまねくためコロナ放電の出力は1乃至20 W/cm²の範囲内にあることが必要である。また、温度が80℃をこえても多孔質膜の強度が著しく低下するので好ましくない。コロナ放電処理時間は0.01乃至1000秒であることが好ましい。

コロナ放電処理を受けた多孔質膜はポリオール処理を受けるが、コロナ放電処理から3時間以内にポリオール処理することが必要である。これはコロナ放電処理により生成した親水性基がもぐりこみ現象をおこさない内にポリオールで処理してもぐりこみ現象を防ぐためであり、3時間をこえた後にポリオール処理をするとコロナ放電処理をしなかった場合と同様に時間がたつにつれて水透過性が低下するという現象が見られるようになる。また、親水性基が表面に残った状態でポリオール

処理をするとポリオールが膜微細孔内に侵入しやすく、その結果、ポリオール処理が容易となるという特徴を有する。

本発明でいうポリオールとは1分子内に少なくとも2以上の水酸基を有する物質を指し、本発明においては分子量90乃至10000のポリオールが用いられる。このようなポリオールとしてはグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールを例示することができる。分子量が90未満のものでは多孔質膜の微細孔内への付着残留が不十分となり、分子量が10000をこえるとポリオール溶液の粘度が高くなり微細孔への浸透が困難あるいは不可能になるため好ましくない。ポリオールは10乃至80%の溶液として用いられ、ポリオールの溶媒としては該ポリオールを溶解するものであればどのようなものも用いることができるが、多孔質膜の微細孔への侵入を容易にするためには粘度と表面張力が低いものであることが好ましく、この好ましい溶媒としてはエタノール、メタノール、イソプロパノール、

アセトン、メチルエチルケトンなどを例示することができる。

さらに、ポリオール溶液の濃度についても濃度が低すぎると親水化効果が充分でなく、濃度が高すぎると溶液の粘度が高くなりすぎるので好ましくない。したがってポリオール溶液の濃度は10乃至80%であることが必要である。また、ポリオール溶液による処理も溶液を充分多孔質膜の微細孔全面に付着させるためには1分以上処理する必要がある。

【実施例】

以下に実施例を用いて本発明をさらに説明する。
実施例1

空孔率85%、厚さ49μm、エタノールで親水化した時の水透過率2.7 l/m²・hr・mmHgのポリエチレン多孔質膜を温度35℃で出力7 W/cm²で0.1秒コロナ放電処理した。その処理の50秒後、該多孔質膜をポリプロピレングリコール（分子量1000）の30重量%アセトン溶液中に15分間浸漬した。

しかる後、過剰に付着しているポリプロピレングリコールを充分な水で洗浄除去し、乾燥しないうちに水透過率を測定した結果、 $2.8 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であり、本発明の処理による水透過率の低下は認められなかった。この多孔質膜を乾燥状態で7、20、30日放置した後その水透過率を測定したところ、各々2.8、2.7、2.7 $\text{l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であり、保存による水透過率の低下は見られなかった。

比較例 1

実施例 1 で用いたと同様の多孔質膜をコロナ放電処理することなく直ちに実施例 1 と同様にしてポリプロピレングリコールで処理した。該多孔質膜の処理直後の水透過率は $2.7 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であった。

この多孔質膜を乾燥状態で7、20、30日放置した後その水透過率を測定したところ、各々2.1、1.8、1.3 $\text{l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であり、明らかに保存による水透過率の経時的低下が認められた。

実施例 2

コロナ放電処理することなく直ちに実施例 2 と同様にしてポリエチレングリコールで処理した。該多孔質膜の処理直後の水透過率は $3.0 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であった。

この多孔質膜を乾燥状態で7、20、30日放置した後その水透過率を測定したところ、各々2.4、1.9、1.5 $\text{l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であり、明らかに保存による水透過率の経時的低下が認められた。

実施例 3

空孔率48%、内径 $215 \mu\text{m}$ 、壁の厚さ $21 \mu\text{m}$ 、エタノールで親水化した時の水透過率 $0.4 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ のポリプロピレン多孔質中空糸膜を温度 40°C で出力 $10 \text{ W/m}^2 \cdot \text{min}$ で0.1秒コロナ放電処理した。その処理の50秒後に、ポリエチレングリコール(分子量200)の80重量%メタノール溶液を該多孔質中空糸膜内に圧入し、10分間循環させた。しかる後、ポリエチレングリコールを流出せしめ、多孔質中空糸膜に付着しているポリエチレングリコールを充分な水で洗浄除去し、乾燥しないうちに水透過率を測定した結

果、 $3.0 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であり、本発明の処理による水透過率の低下は認められなかった。この多孔質膜を乾燥状態で7、20、30日放置した後その水透過率を測定したところ、各々3.0、3.1、3.0 $\text{l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であり、保存による水透過率の低下は見られなかった。

比較例 2

実施例 2 で用いたと同様の多孔質中空糸膜をコ

果、 $0.40 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であり、本発明の処理による水透過率の低下は認められなかった。この多孔質膜を乾燥状態で7、20、30日放置した後その水透過率を測定したところ、各々0.39、0.40、0.40 $\text{l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であり、保存による水透過率の低下は見られなかった。

比較例 3

実施例 3 で用いたと同様の多孔質中空糸膜をコロナ放電処理することなく直ちに実施例 3 と同様にしてポリエチレングリコールで処理した。該多孔質膜の処理直後の水透過率は $0.39 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であった。

この多孔質膜を乾燥状態で7、20、30日放置した後その水透過率を測定したところ、各々0.34、0.23、0.19 $\text{l/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{mmHg}$ であり、明らかに保存による水透過率の経時的低下が認められた。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社

代理人 弁理士 吉澤 敏夫

